

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-286032

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.CI. C08G 59/17
C09D163/00
H01B 1/22

(21)Application number : 06-104412 (71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1994 (72)Inventor : YOKOSHIMA MINORU
OKUBO TETSUO
SASAHARA KAZUNORI

(54) CONDUCTOR PASTE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductor paste composition which can form an excellent conductive circuit pattern when it is cured with ultraviolet rays, developed with a dilute aqueous alkali solution to form an elaborate circuit pattern and this pattern is fired by mixing an unsaturated polycarboxylic acid with a diluent, a photopolymerization initiator and a metallic powder.

CONSTITUTION: 1 equivalent of the epoxy groups of a copolymer obtained by copolymerizing glycidyl methacrylate with another radical-polymerizable monomer are reacted with about 0.8–1.3mol of (meth)acrylic acid, and 1 equivalent of the hydroxyl groups of the product are reacted with about 0.1–1.0 equivalent of a polybasic acid anhydride to obtain an unsaturated polycarboxylic acid. The obtained acid, a diluent, a photopolymerization initiator and a metallic powder are subjected to dissolution, mixing and kneading to obtain a conductor paste composition. This composition is applied to a substrate, dried, cured by irradiation with ultraviolet rays through a negative mask, developed with a dilute aqueous alkali solution, and fired at 500–1000° C to obtain a cured circuit.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-286032

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int. C1.⁶

C 0 8 G 59/17

C 0 9 D 163/00

H 0 1 B 1/22

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N H G

P J M

A

審査請求 未請求 請求項の数 2

F D

(全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平6-104412

(22) 出願日

平成6年(1994)4月20日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野2291

(72) 発明者 大久保 哲男

山口県宇部市大字中野開作92

(72) 発明者 笹原 数則

山口県下関市長府印内町11-15-401

(54) 【発明の名称】導体ペースト組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【目的】希アルカリ水溶液での現像ができ、パターン精度が良好で、形成された回路パターンの抵抗値が低く、密着性に優れた導体ペースト組成物を提供する。

【構成】不飽和基含有ポリカルボン酸(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)及び金属粉(D)を含有する導体ペースト組成物及びその硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】グリシジルメタクリレートとグリシジルメタクリレート以外のラジカル重合性モノマーとを共重合して得られる共重合物（a）のエポキシ基と（メタ）アクリル酸の反応物（1）と多塩基酸無水物（b）の反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸（A）、希釈剤（B）、光重合開始剤（C）及び金属粉（D）を含有することを特徴とする導体ペースト組成物。

【請求項 2】請求項 1 記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、回路製造工程などにおいて好適に用いられ、紫外線による露光および弱アルカリ水溶液による現像後に、500～1000°Cで焼成することにより導電性の良好な回路を形成する導体ベースト組成物及びその硬化物に関する。

[0 0 0 2]

【従来の技術】従来より導体ペースト（銅粉、銀粉などの導電物質をペースト状にしたもの）としては、印刷方式、例えばスクリーン印刷等により回路パターンを印刷し、次いで焼成することにより回路を形成するものが知られている。しかし、これらは近年の、回路基板の小型化、より高密度のパターン形成には対応できない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を改良し、細密なパターン作成が可能で、紫外線で硬化後、弱アルカリ水溶液で現像し、回路パターンを形成し、焼成後、優れた導電性を有する回路を形成する。導体ペースト組成物及びその硬化物を提供する。

[0 0 0 4]

【課題を解決するための手段】本発明は、グリシジルメタクリレートとグリシジルメタクリレート以外のラジカル重合性モノマーとを共重合して得られる共重合物
(a) のエポキシ基と (メタ) アクリル酸の反応物
(I) と多塩基酸無水物 (b) の反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸 (A)、希釗剤 (B)、光重合開始剤 (C) 及び金属粉 (D) を含有することを特徴とする導体ペースト組成物及びその硬化物に関する。

【0005】以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いるグリシジルメタクリレートとグリシジルメタクリレート以外のラジカル重合性モノマーとを共重合して得られる共重合物(a)は、グリシジルメタクリレートとグリシジルメタクリレート以外のラジカル重合性モノマー(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等)を共重合することにより製造することができる。通常、この重合反応は、これら単独もしくは、これら両者を溶解する不活性溶媒中で通常0~100℃の温度で行われる。

この際、重合開始剤として、例えば、過酸化ベンゾイ
ル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブ
チルパーオキシソブチレート等の有機過酸化物、2,
2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビ
ス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物
等を使用するのが好ましい。又、これら共重合物(a)
は、市場より容易に入手することができる。例えば、ブ
レンマー-CP-50(エポキシ当量316)、ブレンマー-
CP-30(エポキシ当量529)、ブレンマー-CP-
50M(エポキシ当量310)、ブレンマー-CP-2
0MA(エポキシ当量750)等を挙げができる。
本発明に用いられる不飽和基含有ポリカルボン酸
(A)は、前記、共重合物(a)と(メタ)アクリル酸
の反応物(I)と多塩基酸無水物(b)を反応させることにより得ることができる。具体的には、第1の反応
で、共重合物(a)のエポキシ基と(メタ)アクリル酸
のカルボキシル基との付加反応により水酸基が形成さ
れ、第2の反応でその水酸基が多塩基酸無水物(c)

(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等) とエステル化反応する。共重合物
(a) のエポキシ基の 1 当量に対して、(メタ) アクリル酸、約 0.8 ~ 1.3 モルとなる比で反応させるのが好ましく、特に好ましくは約 0.9 ~ 1.1 モルとなる比で反応させる。反応時に、希釈剤として、エチルメチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテートなどのエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類又は、カルビトール(メタ) アクリレート、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ(メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ(メタ) アクリレート等の反応性单量体類を使用するのが好ましい。更に、反応を促進させるために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、トリフェニルfosfin、トリフェニルスチビン、オクタン酸クロ

ム、オクタン酸ジルコニウム等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1~10重量%である。反応中の重合を防止するために、重合防止剤(例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.01~1重量%である。反応温度は、好ましくは60~150°Cである。又、反応時間は好ましくは5~60時間である。このようにして共重合物(a)と(メタ)アクリル酸との付加反応物(I)を得ることができる。

【0006】次に、反応物(I)と多塩基酸無水物(b)の反応は、前記反応物(I)中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり多塩基酸無水物(b)を0.1~1.0当量反応させるのが好ましい。反応温度は60~150°Cが好ましい。反応時間は、1~10時間が好ましい。

【0007】(B)成分の具体例としては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -アルキルスチレン、カルビトロル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸などのモノ(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート等の反応性希釣剤(B-1)、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ソルベントナフサ類等の有機溶剤類(B-2)等を挙げることができる。

【0008】(C)成分の具体例としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1

- (4-モルフォリノフェニル-1-ブタノン、4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルスルフィド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタールを挙げができる。又、これら光重合開始剤(C)とアミン類などの光重合促進剤との併用することもできる。アミン類などの光重合促進剤としては、例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどを挙げができる。

【0009】(D)成分の具体例としては、好ましくは粒径が10μm以下の銅粉、銀粉、パラジウム粉、銀とパラジウムの混合粉、表面処理された金粉、銀粉、その他等を挙げができる。

【0010】本発明の導体ペースト組成物は、(A)(B:B-1、B-2)(C)及び(D)成分を、溶解、混合、混練することにより調製することができる。本発明の導体ペースト組成物中、各成分の使用割合は以下のようにすることができる(%は重量%)。(A)成分+(B-1)成分+(C)成分を合計した使用量は組成物に対し5~25%が好ましく、特に好ましくは、8~15%であり、(D)成分は、75~95%が好ましく、特に好ましくは、85~92%である。又、(A)+(B-1)+(C)の合計の量の中に占める各成分の好ましい、使用量は以下のようになる。すなわち(A)成分の使用量は、50~90%、(B-1)成分の使用量は、6~45%、(C)成分の使用量は、5~30%である。有機溶剤(B-2)の使用量は、本説明の組成物を使用するために適当な粘度調整などの目的のために任意の割合で使用することができる。

【0011】本発明の導体ペースト組成物には、その性能を阻害しない範囲で、レベリング剤、消泡剤、重合禁止剤、ワックス類、非反応性ポリマー、あるいはエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートと多塩基酸無水物の反応物等を使用することもできる。本発明の導体ペースト組成物は、スクリーン印刷、ロールコート、カーテンフローコート、スプレーコートなどの方法により、セラミック基板等の基板上の全面に印刷塗布される。印刷塗布後、必要に応じて遠赤外線または温風により50~80°C軽度にブリベーキされ有機溶剤が除去され、回路部分だけが紫外線を通して通すようにしたネガマスクを用いて紫外線による露光が行なわれる。紫外線の露光量としては、500~5000mJ/cm²が好ましい。次に、炭酸ナトリウム水溶液、苛性ソーダ水溶液等の希アルカリ水溶液の現像液によりスプレーなどの手段で現像され、次いで500~1000°Cで焼成され回路基板が得られる。

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表わす。

(不飽和基含有ポリカルボン酸 (A) の合成例)

合成例 1

ブレンマー CP-50 (日本油脂(株)製、グリシジルメタクリレートとグリシジルメタクリレート以外のラジカル重合性モノマーとの共重合物、エポキシ当量316) 3160部 (10当量)、アクリル酸720部 (10当量)、メチルハイドロキノン3.2部、カルビトールアセテート3307部を仕込み、90℃に加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を冷却し、トリフェニルfosfin 19.4部を仕込み、100℃に加熱し、約32時間反応し、酸価が1.0mg/KOH/gの反応物を得た。次に、これに無水コハク酸846部、カルビトールアセテート564部を仕込み、95℃に加熱し、約6時間反応し、冷却し、固形分の酸価が10.0mg/KOH/gの固形分の濃度60%の反応物 (A-1)を得た。

【0013】合成例 2

ブレンマー CP-50M (日本油脂(株)製、グリシジルメタクリレートとグリシジルメタクリレート以外のラジカル重合性モノマーとの共重合物、エポキシ当量310) 3100部 (10当量)、アクリル酸720部 (10当量)、メチルハイドロキノン3.2部、カルビトールアセテート3307部を仕込み、90℃に加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を冷却し、トリフェニルfosfin 19.4部を仕込み、100℃に加熱し、約32時間反応し、酸価が1.0mg/KOH/gの反応物を得た。次に、これに無水コハク酸846部、カルビトールアセテート564部を仕込み、95℃に加熱し、約6時間反応し、冷却し、固形分の酸価が10.0mg/KOH/gの固形分の濃度60%の反応物 (A-1)を得た。

【0014】実施例 1 ~ 3

*一ル3267部を仕込み、90℃に加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を冷却し、トリフェニルfosfin 19.4部を仕込み、100℃に加熱し、約32時間反応し、酸価が1.0mg/KOH/gの反応物を得た。次にこれにヘキサヒドロ無水フタル酸1454部、カルビトールアセテート969部を仕込み、95℃に加熱し、約6時間反応し、冷却し、固形分の酸価が10.0mg/KOH/gの固形分の濃度60%の反応物 (A-2)を得た。

【0014】実施例 1 ~ 3

表1に示す組成にしたがって導体ペースト組成物を調製した。得られた導体ペースト組成物を、150メッシュのポリエスチル製スクリーン版を用いて、セラミック基板上全面に膜厚25μmでスクリーン印刷し、80℃で30分間プリベークした後、ネガフィルムを接触させ、高圧水銀灯により、露光量2J/cm²を照射し、次いで未露光部を1.0%水酸化ナトリウム水溶液(液温30℃)を用いてスプレー圧3kg/cm²で1分間、現像した。現像性及び現像後のパターンの状態を評価した。現像後、N₂ガス中900℃で10分間焼成し回路を形成した。回路の導体抵抗値、セラミック基板への回路の密着性を評価した。

【0015】

表1

実施例

	1	2	3
合成例1で得た不飽和基含有ポリカルボン酸 (A-1)	9.25		7.40
合成例2で得た不飽和基含有ポリカルボン酸 (A-2)		9.25	7.40
KAYARAD GPO-303 *1		2.77	
KAYARAD R-167 *2			2.77
KAYARAD T-2040 *3			4.44
カルビトールアセテート		30	30
			27
イルガキュアー369 *4		1	1
			1
カヤキュアーDETX-S *5		0.68	0.68
平均粒径 2.0μmの銅粉		90	90
			90
現像性		○	○
			○
現像後のパターンの状態		○	○
			○
回路の導体抵抗値 (mΩ/□)		1.0	0.9
			1.5
密着性		○	○
			○

ギー社製、光重合開始剤2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノ-フェニル)-1-ブタノン

*5 カヤキュアーDETX-S : 日本化薬(株)製、光重合開始剤、2,4-ジエチルチオキサントン

【0017】試験方法及び評価方法

(現像性) 下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全に現像できた。

△・・・現像時、わずかに残渣のあるもの。

【0016】注

*1 KAYARAD GPO-303 : 日本化薬(株)製、グリセリントリプロポキシトリアクリレート

*2 KAYARAD R-167 : 日本化薬(株)製、1,6-ヘキサンジオールジグリジルエーテルのジアクリレート

*3 KAYARAD T-2040 : 日本化薬(株)製、ジトリメチロールプロパンテトラプロポキシ

テトラアクリレート

*4 イルガキュアー369 : チバ・ガイ

50

×・・・現像時、現像されない部分がある。

【0018】(現像後のパターンの状態)

○・・・パターンは、正確に維持されている。

△・・・パターンの幅が細くなっている。

×・・・パターン部分の一部又は、全部剥がれてい
る。

【0019】(回路の導体抵抗値)回路部分の抵抗を測
定。(単位 $m\Omega/\square$)

【0020】(密着性)回路部分に1mmのごばん目を
100ヶ作りセロテープによりピーリング試験を行つ
た。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価し
た。

○・・・100/100で剥れないもの

△・・・50/100~90/100

×・・・0/100~50/100

【0021】表1の評価結果から明らかかなように、本發
明の導体ペースト組成物及びその硬化物は、現像性に優
れ、現像後のパターン精度が良好で、抵抗値が低く、密
着性に優れている。

【0022】

【発明の効果】本発明の導体ペースト組成物は、パター
ンを形成したフィルムを通して選択的に紫外線により露

10 光し、未露光部分を現像することによる回路パターンの
形成において、現像性に優れ、現像後のパターン精度が
良好で、形成された回路パターンの抵抗値が低く、密着
性に優れたものである。